

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-302436

(43)Date of publication of application : 14.12.1990

(51)Int.Cl.

C08G 75/02

(21)Application number : 01-122933

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 18.05.1989

(72)Inventor : SUGIE TOSHINORI

MANO NAKO

INOUE TOSHIO

FURUHATA FUMIHIRO

(54) PRODUCTION OF POLYARYLENE SULFIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject sulfide, having a high molecular weight with hardly any amount of emitted gases, remarkably improved in viscosity stability in melting and useful for compression molding, etc., by using at least one alkali metal sulfide as a sulfur surface.

CONSTITUTION: (A) At least one alkali metal sulfide, (B) an alkali metal hydroxide and (C) a polyhalo-aromatic compound are reacted in the presence of (D) at least one organic amide polar solvent at 100 to 225° C for 0.1 to 50hr and water is added so as to provide a state in which (E) 5 to 40 pts.wt. water including hydrated water is present based on 100 pts.wt. component (D). The resultant mixture is simultaneously heated to a temperature within the range of 150 to 290° C and $\geq 15^\circ$ C higher than the abovementioned reaction temperature to keep the reaction for 0.5 to 20hr. Thereby, the objective sulfide is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平2-302436

⑬ Int. Cl.⁵

C 08 G 75/02

識別記号

NTX

庁内整理番号

8721-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)12月14日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全11頁)

⑮ 発明の名称 ポリアリーレンスルフィドの製造方法

⑯ 特 願 平1-122933

⑰ 出 願 平1(1989)5月18日

⑱ 発 明 者 杉 江 敏 典 大阪府高石市千代田4-5-5
 ⑲ 発 明 者 真 野 尚 子 大阪府大阪市淀川区西中島2-10-20
 ⑳ 発 明 者 井 上 敏 夫 大阪府泉南郡阪南町島取1542-97
 ㉑ 発 明 者 古 畑 文 弘 大阪府和泉市弥生町2-13-21
 ㉒ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 株式会社
 ㉓ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

明 細 書

1. 発明の名称

ポリアリーレンスルフィドの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) ポリアリーレンスルフィドの製造に於いて、

(A) 少なくとも一種のアルカリ金属水硫化物、
 少なくとも一種のアルカリ金属水酸化物、及び少
 なくとも一種のポリハロ芳香族化合物とを少なく
 とも一種の有機アミド極性溶媒の存在下で、100
 °C〜225°C、0.1〜50時間反応させる第一工
 程、

(B) 有機アミド極性溶媒100重量部あたり、
 水和水を含めた水5〜40重量部が存在する状態
 となるように水を添加すると共に、150°C〜
 290°Cの範囲内であり、かつ第一工程時より
 15°C以上高い温度まで昇温して0.5〜20時間
 反応を維持する第二工程
 の二段階で行なうことを特徴とするポリアリーレ
 ンスルフィドの製造方法。

(2) 得られた反応混合物が実質的に液相状態に

ある高温、加熱下で常圧又は減圧の取り出し容器
 へ取り出す請求項第1項記載の製造方法。

(3) 常圧又は減圧の取り出し容器中で生成する
 固形物が塊状にならない程度に攪拌しながら取り
 出す請求項第2項記載の製造方法。

(4) 実質的に二層に分離した反応混合物から下
 層の一部を取り出す請求項第2項記載の製造方法。

(5) 実質的に二層に分離した反応混合物の下層
 から一部を取り出し、その残分を次の反応に用い
 る請求項第2項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はポリアリーレンスルフィドの製造方法
 に関するものである。詳しくは、ガス発生量が少
 なくかつ高分子量のポリアリーレンスルフィドの
 製造方法に関するものである。

(従来の技術及びその課題)

ポリフェニレンスルフィドを代表とするポリア
 リーレンスルフィドは特公開45-3368号明細書に
 開示されている加き方法で製造されている。即ち、

N-メチルピロリドン等の有機アミド極性溶媒中でp-ジクロロベンゼンと硫化ナトリウムとを反応させる方法によって製造されている。この方法で得られるポリフェニレンスルフィドは極めて低重合度であり、このままでは使用に適さない。工業的には、この低重合度ポリマーを空气中で加熱し、酸化架橋させ、三次元架橋により高分子量化して射出成形用などの実用用途に使用されている。

又、上記原料を用いて重合反応により、高重合度化したポリアリーレンスルフィドを得る方法も知られている。例えば、特公昭63-33775号明細書に示されている如く、前段重合反応終了後に系内に水を添加すると共に、後段重合反応を行うことにより、高分子量ポリマーが得られる。しかしながら、この重合工程で得られたポリマーは、成形加工時にガス発生量が多く、成形品中に空孔が残り、成形品の強度低下、成形品のひび割れなどの問題を有しており、あるいは発生ガスによる金型の腐食などの問題もあることがわかった。

また、溶融時の粘度定性にも問題があるため、

290℃の範囲内であり、かつ第一工程時より15℃以上高い温度まで昇温して0.5～2.0時間反応を維持する第二工程

の二段階で行なうことを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法を提供する。

本発明で用いるアルカリ金属水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムおよびこれらの混合物が含まれる。かかる水酸化アルカリ金属化合物は水合物および/または水性混合物あるいは無水形で用いることができ、形状にも制限はなく、結晶、フレーク状、溶液状のいずれでもよい。かかる水酸化アルカリ金属化合物としては水酸化ナトリウムが好ましい。

本発明で用いるアルカリ金属水酸化物としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムおよびこれらの混合物が挙げられ、水酸化ナトリウムが好ましい。

本発明で用いるアルカリ金属水酸化物の使用量

粘度低下による射出成形機のノズルからの異物発生現象や射出成形機内での増粘などの問題を有していることが明らかになった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、硫黄源として少なくとも一種のアルカリ金属水酸化物を使用して成形加工時のガス発生量の少ない高分子量のポリアリーレンスルフィドを製造する方法を提供することにある。

(課題を解決する手段)

本発明は、ポリアリーレンスルフィドの製造に、於いて、

(A) 少なくとも一種のアルカリ金属水酸化物、少なくとも一種のアルカリ金属水酸化物、及び少なくとも一種のポリハロ芳香族化合物とを少なくとも一種の有機アミド極性溶媒の存在下で、100℃～225℃、0.1～5.0時間反応させる第一工程、

(B) 有機アミド極性溶媒100重量部あたり、水和水を含めた水5～40重量部が存在する状態となるように水を添加すると共に、150℃～

は、通常、アルカリ金属水酸化物1モルに対して0.7～1.3モル、好ましくは0.9～1.1モルの範囲である。

本発明で用いるポリハロ芳香族化合物は芳香族に直接結合した2個以上のハロゲン原子を有するハロゲン化芳香族化合物であり、具体的にはp-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、テトラクロロベンゼン、ジクロロナフタレン、トリクロロナフタレン、ジブロムベンゼン、トリブロムベンゼン、ジブロムナフタレン、ジョードベンゼン、トリヨードベンゼン、ジクロルジフェニルスルホン、ジブロムジフェニルスルホン、ジクロルベンゾフェノン、ジブロムベンゾフェノン、ジクロルジフェニルエーテル、ジブロムジフェニルエーテル、ジクロルジフェニルスルフィド、ジブロムジフェニルスルフィド、ジクロルビフェニル、ジブロムビフェニル等およびこれらの混合物が挙げられる。通常はジハロ芳香族化合物が使用され、好適にはp-ジクロロベンゼンが使用される。尚、

分岐構造によるポリマーの粘度増大を図るために、1分子中に3個以上のハロゲン置換基をもつポリハロ芳香族化合物を少量ジハロ芳香族化合物と併用させてもよい。

本発明で用いる有機アミド極性溶媒としては、N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-メチル-ε-カプロラクタム、ヘキサメチルホスホアミド等あるいはこれらの混合物より選択される。これらの溶媒のうちではN-メチル-2-ピロリドン(NMP)が特に好ましい。

本発明で用いるポリハロ芳香族化合物の使用量は、アルカリ金属水硫化物に対するモル比で好ましくは0.80～1.30の範囲で、より好ましくは0.85～1.20の範囲である。また、有機アミド極性溶媒の使用量はアルカリ金属水硫化物に対するモル比で1.5～3.0の範囲で、好ましくは2.0～1.0の範囲である。

本発明の方法による第一工程の重合反応に於い

て、系内の水の量は、アルカリ金属水硫化物1モルあたり2.0モル以下である必要がある。系内の水の量がアルカリ金属水硫化物1モルあたり、2.0モルを超える場合には、重合反応時の溶媒の分解やポリマー鎖の伸長の阻害等が起きやすく好ましくない。

本発明の方法に於いて、第一工程の重合反応温度は使用するモノマーの種類によって異なるが、一般に100℃～255℃であり、例えば、水硫化ナトリウムとp-ジクロロベンゼンの組合せの場合、好ましくは190℃～230℃である。圧力は重合溶媒および重合モノマーであるポリハロ芳香族化合物を実質的に液相に保持するような範囲内であるべきであり、使用するモノマーの種類によって異なるが、一般に0 kg/cm²～200 kg/cm²であり、例えば、水硫化ナトリウムとp-ジクロロベンゼンの組合せの場合、好ましくは0.5 kg/cm²～100 kg/cm²の範囲より選択される。反応時間は温度および圧力によって異なるが、一般に0.1時間ないし50時間の範囲内であ

り、例えば、水硫化ナトリウムとp-ジクロロベンゼンの組合せの場合、望ましくは1時間ないし20時間であり、好ましくは不活性ガス雰囲気下で加熱することにより製造されうる。各成分の混合の順序には特に制限はなく、第一工程に際して上記成分を部分的に少量ずつあるいは一時に添加することにより行なわれる。

本発明で用いる水の添加量は第一工程終了時の反応系内の溶媒に溶解する範囲内で使用することが好ましく、溶解限度以上に使用しても分離を促進しない。水の添加量は有機アミド極性溶媒に対して、5～40重量%、好ましくは5～20重量%の範囲である。

水の添加方法は特に限定しないが、水単独または重合溶媒に水を分散または溶解し、添加してもよい。

上記の水の添加時期は第一工程終了後であり、水を添加すると共に、第二工程重合反応時の温度まで昇温して、反応を維持する。

ここで述べる水の添加時期は、第二工程重合反

応時の温度に昇温する前、昇温途中、あるいは昇温後のいずれの場合であってもよい。

本発明の方法に於いて、第二工程の重合反応温度は使用するモノマーの種類によって異なるが、一般に150℃～290℃の範囲内、かつ第一工程時より15℃以上高い温度であり、例えば、水硫化ナトリウムとp-ジクロロベンゼンの組合せの場合、好ましくは230℃～270℃である。圧力は、反応物を実質的に液相に保持するような範囲内であるべきであり、使用するモノマーによって異なるが、一般に0.5 kg/cm²～300 kg/cm²の範囲内であり、例えば、水硫化ナトリウムとp-ジクロロベンゼンの組合せの場合、好ましくは2.5 kg/cm²～100 kg/cm²である。反応時間は、温度および圧力によって異なるが、一般に0.5時間ないし20時間の範囲内であり、好ましくは不活性ガス雰囲気下で加熱することにより製造されうる。

本発明の方法に於いて重合反応は一般に重合反応条件以下の温度へ降溫することにより終了する。

たとえば実質的に溶媒が液相を維持している重合反応生成物を常圧・乃至は減圧した容器にフラッシュ取出し同時に降温する方法が好ましい。また重合反応容器ごと冷却し重合反応を終了せしめる方法もある。

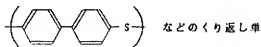
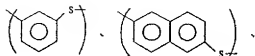
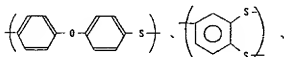
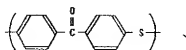
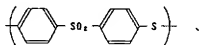
本発明の方法において、重合反応途中あるいは重合終了時に二酸化炭素を添加することも好ましく、これはポリマーの分解を防止し、生成ポリマーの高分子量化に寄与するのみならず、N-メチルピロリドンなどの重合溶媒の分解防止にも効果がある。

更に、本発明の方法において低分子量アリーレンスルフィドポリマーの存在下で脱水および重合を実施することも可能である。使用しうる低分子量ポリマーの代表例としては固有粘度 $[\eta]$ が0.2以下のポリフェニルスルフィドがあり、その使用量はアルカリ金属水硫化物1モルに対して0.01~30グラム、好ましくは0.05~20グラムとなる範囲である。

本発明の方法によって得られるアリーレンスル

フィドポリマーは通常の方法、例えば、重合反応終了後反応混合物の過渡、引続く水洗により、又は反応混合物の水による希釈、引続く過渡および水洗する方法、あるいは溶媒を常圧又は減圧にて蒸留回収してから水洗および過渡することによって、反応混合物から分離させることができる。

本発明の方法によって製造されるアリーレンスルフィドポリマーの具体例として、代表的にはポリフェニルスルフィドが挙げられ、他に



位を有するアリーレンスルフィドポリマーが挙げられる。もちろんこれらのポリマーの共重合体も挙げられる。これらのアリーレンスルフィドポリマーは射出成形用、圧縮成形用、フィルム・繊維・シート・管・チューブなどの押出成形品およびブロー成形品、トランジスター、コンデンサー、IC等の電子部品の封止に用いることができる。また、必要ならばこのポリマーに充填剤、顔料、難燃剤、安定化剤および他のポリマーを配合することも好適である。例えば、機械強度および耐熱性を向上させるために、ガラス繊維あるいは炭素繊維を配合することもできる。

(実施例)

以下本発明の方法を実施例に従って説明する。ポリアリーレンスルフィドのメルトフローレート(以下MFRと略す)は、315.6℃(600°F)、5kgの荷重下に予熱時間5分での溶融ポリマーが規定のオリフィス(L:8.00mm、R:9.50mm、r:2.095mm)を通して流出する速度を表わした数値を言い、式：

$$\text{MFR} = \frac{600 \times W}{t} \quad (\text{g}/10\text{分})$$

t:ピストンが規定距離移動するに要した時間(秒)

W:t秒間に流出した試料重量(g)

に従い算出した値である。

溶融時の粘度安定性(MFR20/5)は、予熱時間20分でのMFR(MFR20)を測定し、予熱時間5分のMFRとの粘度変化を定量したものであり、式：

$$\text{MFR20/5} = \frac{\text{MFR20}}{\text{MFR}} \times 100 (\%)$$

に従い算出した値である。

ガス発生量は、図1に示す如くASTM型マルチインデクサーを使用する測定方法を用い、315.6℃(600°F)、345gの荷重下に予熱時間二分後8分間に発生するガス量を表わした数値を言い、式：

$$(\text{ガス発生量}) = \frac{(4.75)^2 \pi \times L}{w} \quad (\mu\text{L/g})$$

L：荷重が上部移動した距離 (mm)

w：測定に使用した試料重量 (g)

に従い算出した値である。

【実施例1】

底弁を有する攪拌機付4.5ℓオートクレーブに水酸化ナトリウム1.08水和物335.3g(NaOH換算で4.271モル)を仕込み、次いで、NMP(1500gを仕込み、さらに4.8.0%水酸化ナトリウム水溶液327.9g(NaOH換算で3.935モル)を仕込み、N₂雰囲気下に200℃まで2時間かけて約150rpmで攪拌しながら徐々に昇温し、水及び若干のNMPの混合物を留出させて最終的に留出分245.9

gを得た。本留出分中の水分を定置したところ、243.5gを含み(理論留出水量249.7g)、脱水工程終了時の系内残存水量は0.08モル対NaOH1モルであった。

次いで、この系にp-ジクロロベンゼン646.6g(4.398モル)及びNMP348.4gを加え、220℃で4.5時間重合させた後、水79.0g(全水量としてH₂O/NMP=8.7wt%)を添加し、255℃に昇温して3時間重合させた。重合反応終了時の内圧は13.2kg/cm²であった。

重合反応は底弁を経由して20ℓの常圧のステンレス容器にフラッシュ移槽し、反応混合物スラリーの温度を100～120℃に降温することにより終了せしめた。

反応混合物スラリーを常法に従い多量の温水で帯釈後、水洗洗浄、乾燥して微褐色のポリフェニレンスルフィド429.6g(収率93.2%)を得た。

本ポリマーのMFRは182(g/10分)、MFR20/5は93%であった。

ガス発生量は49.6(μL/g)であった。

【実施例2～7及び比較例1～2】

水酸化ナトリウムに対するNMPの使用量と水の添加量を変更する以外は実施例1と同様にして製造した。それらの使用量は物性ととも表1に記載する。

明らかに第二工程のはじめに水を添加して重合を行なった。実施例2～7の方が水無添加の比較例1～2よりも分子量がアップし、また溶融時の粘度安定性も高いことが判る。

またガス発生量についても同様にして比較例よりも実施例の方が大幅に低減していることが明らかである。

表 1

	第一工程条件					第二工程条件				
	水 時			重 合 時		H ₂ O/NMP (wt%)	収 率 (%)	MFR (g/10分)	HFR 20/5 (%)	ガス発生量 (μl/g)
	NaSH 量 (g)	NMP 量 (g)	48%NaOH 量 (g)	p-DCB 量 (g)	NMP 量 (g)					
実施例 2	335.3	1500	327.9	646.6	348.4	10.4	94.1	108	98	56.7
比較例 1	335.3	1500	327.9	646.6	348.4	4.0	93.0	1,450	72	340.2
実施例 3	369.9	1400	361.7	713.4	384.4	8.7	92.8	490	86	85.1
実施例 4	290.5	1700	284.1	560.3	301.9	8.7	93.8	312	103	70.9
実施例 5	290.5	1700	284.1	560.3	301.9	11.1	93.1	286	92	56.7
実施例 6	290.5	1700	284.1	560.3	301.9	17.6	94.5	216	98	49.6
実施例 7	290.5	1700	284.1	560.3	301.9	25.0	94.2	413	88	78.0
比較例 2	290.5	1700	284.1	560.3	301.9	3.3	93.8	1,330	132	361.5

【実施例 8】

底弁を有する攪拌機付 4.5 l オートクレープに 48.0% 水酸化ナトリウム水溶液 327.9 g (NaOH 換算で 3.935 モル) を仕込み、次いで NMP 1500 g を仕込み、さらに水酸化ナトリウム 1.08 水和物 335.3 g (NaSH 換算で 4.271 モル) を仕込み、N₂ 雰囲気下で 160℃ まで 40 分かけて約 150 rpm で攪拌しながら徐々に昇温し、水及び若干の NMP の混合物を留出させて最終的に留出分 228.9 g を得た。本留出分中の水分を定量としたところ、226.6 g を含み (理論留出水量 249.7 g)、脱水工程終了時の系内残存水量は 0.30 モル対 NaSH 1 モルであった。

次いで、この系に p-ジクロロベンゼン 646.6 g (4.398 モル) 及び NMP 348.4 g を加え、200℃ で 6 時間重合させた後、水 79.0 g (全水量として H₂O/NMP = 8.7 wt%) を添加し、230℃ に昇温して 3 時間重合させた。重合反応終了時の内圧は 9.2 kg/cm² であった。

これより後の処理は実施例 1 と同様である。

得られたポリマーの物性は、表 2 に実施例 9、比較例 3～6 の結果と併記する。

【実施例 9 および比較例 3～6】

第一工程重合温度と時間、および第二工程重合温度を変更する以外は実施例 8 と同様にして製造した。それらの条件は物性ととも表 2 に記載する。

第一工程重合温度と時間、特に温度が本重合反応において重要であり、比較例 3、比較例 4 に示すように本発明の範囲以下の温度では重合反応が十分に進まず、また比較例 5、比較例 6 に示すように本請求範囲以上では、副反応が起こっているため、ガス発生量が多くなり、他の実施例・比較例に比べて異質が感じられた。

p-ジクロロベンゼンの未反応率の分析は、重合反応生成物の液分のガスクロマトグラフィーで行なった。

表 2

	第一工程条件 重合温度 (℃)	重合時間 (hrs)	第二工程条件 重合温度 (℃)	収 率 (%)	MFR (g/10分)	MFR 20/5 (%)	ガス発生量 (μ l/g)	p-DCB 未反応率 (%)	備 考
比較例3	80	10	110	14.8	測定不能	---	482.0	79	
比較例4	80	10	255	84.6	3,200	MFR 20 測定不能	453.6	4.3	
実施例8	200	6	230	88.8	700	89	92.1	4.2	
実施例9	220	6	255	92.6	102	104	78.0	2.2	
比較例5	270	6	310	93.7	2,500	MFR 20 測定不能	446.6	2.6	異臭あり
比較例6	270	2	310	93.1	3,100	MFR 20 測定不能	439.5	1.9	異臭あり

〔比較例7〕

水の添加時期を第一工程終了後から第二工程終了直後に変更する以外は実施例1と同様にして製造した。

重合反応後得られたポリマーは収量 430.6 g (収率 93.2%)、MFR1800 (g/10分)、MFR 20/5 9.8 (%) であった。また、ガス発生量は 340.2 (μ l/g) であった。

水の添加時期を第一工程終了後以外にした時は、分子量が增大しておらず、またガス発生量が多くなることも判る。

〔実施例10〕

底弁を有する攪拌機付 4.5 l オートクレープに水酸化ナトリウム 1.08 g 水和物 335.3 g (NaOH換算で 4.271 mol) を仕込み、次いで 4.80% 水酸化ナトリウム水溶液 327.9 g (NaOH換算で 3.935 mol) を仕込み、さらに NMP 1500 g を仕込み、 N_2 雰囲気下で 20.0℃ で 2 時間かけて約 150 rpm で攪拌しながら徐々に昇温し、水及び若干の NMP の混合物を留出させて最終的に留出分 258.7

g を得た。本留出分中の水分を定量したところ、237.4 g を含む (理論留出水量 249.7 g)、脱水工程終了時の系内残存水量は 0.16 mol 対 NaSH 1 mol であった。

次いで、この系に p-ジクロルベンゼン 646.6 g (4.398 mol) 及び NMP 348.4 g を加え、220℃ で 4.5 時間重合させた後、水 79.0 g (全水量として $H_2O/NMP = 0.7$ wt%) を添加し、255℃ に昇温して 3 時間重合させた。重合反応終了時の内圧は 9.2 kg/cm² であった。

これより後の処理は実施例1と同様である。

得られたポリマーの物性は、表3に実施例11、比較例8～9の結果と併記する。

〔実施例11および比較例8～9〕

第二工程重合温度と時間を変更する以外は実施例10と同様にして製造した。それらの条件は物性ととも表3に記載する。

表 3

例	重合温度 ($^{\circ}\text{C}$)	重合時間 (hr)	収率 (%)	MFR ($\text{g}/10\text{分}$)	MFR 20/5 (%)	ガス発生量 ($\mu\text{L}/\text{g}$)
比較例8	220	3	90.2	4,200	MFR 20 測定不能	460.7
比較例9	255	0	81.1	4,500	MFR 20 測定不能	474.9
実施例10	255	1	90.3	393	92	99.2
実施例11	255	6	94.8	116	88	106.3

(比較例10)

水酸化ナトリウム1.08水和物の代わりに硫化ナトリウム2.6水和物549.6g (NaSH換算で4.271モル)を用い、それに共なって4.8%水酸化ナトリウム水溶液使用量を327.9gから1.2gに変更する以外は実施例1と同様にして製造した。

重合反応後得られたポリマーは収量428.7g (収率92.8%)、MFR260($\text{g}/10\text{分}$)、MFR20/5133(%)であった。また、ガス発生量は283.5($\mu\text{L}/\text{g}$)であった。

〔実施例12〕

底弁を有する攪拌機付4.5LオートクレープにNMP1935gを仕込み、次いで水酸化ナトリウム1.08水和物79.6g (NaSH換算で1.014モル)を仕込み、さらに4.8%水酸化ナトリウム水溶液77.8g (NaOH換算で0.993モル)を仕込み、 N_2 雰囲気下で200 $^{\circ}\text{C}$ で2時間かけて約150rpmで攪拌しながら徐々に昇温し、水及び若干のNMPの混合物を留出させて最終的に留出分61.1gを得た。本留出分中の水分を定量したところ、

57.1gを含む(理論留出水重量59.3g)、脱水工程終了時の系内残存水量は0.12モル対NaSH1モルであった。

次いで、この系に4,4'-ジクロロジフェニルスルホン291.1g(1.014モル)及びNMP582.3gを加え、180 $^{\circ}\text{C}$ で1時間重合させた後、水140.5g(全水量として $\text{H}_2\text{O}/\text{NMP}=6.4$ 重量%)を添加し、200 $^{\circ}\text{C}$ に昇温して、2時間重合させた。重合反応終了時の内圧は3.5 kg/cm^2 であった。

これより後の処理は実施例1と同様である。

得られたポリマーの物性は、表4に実施例13、比較例11~12の結果と併記する。

(実施例13および比較例11~12)

各種ポリハロ芳香族化合物の種類、および表4に記載する条件を変更する以外は実施例12と同様にして製造した。

水無添加の比較例11~12よりも水を添加した実施例12~13の方が分子量が大幅にアップしており、ガス発生量も低減している。

表 4

	ポリハロ芳香族 化合物の種類	第一工程条件						第二工程条件				収 率 (%)	MFR (g/10分)	MP 20/5 (°C)	ガス発生量 (μL/g)
		NMP量 (g)	NaSH (g)	48%NaOH (g)	ポリハロ芳香 族化合物量 (g)	NMP量 (g)	重合温度 (°C)	重合時間 (hr)	g/gNMP (wt)	重合温度 (°C)	重合時間 (hr)				
比較例1	4,4'-ジクロロ ジフェニルスルホン	195	79.6	77.8	291.1	582.3	180	1	1.9	200	2	97.3	1000	65	127.6
実施例2	4,4'-ジクロロ ジフェニルスルホン	195	79.6	77.8	291.1	582.3	180	1	6.4	200	2	98.2	5	85	53.8
比較例2	4,4'-ジクロロ ベンゾフェノン	195	54.7	53.5	178.6	714.4	180	1	0.5	200	2	95.4	注D 1000	注D 67	155.9
実施例3	4,4'-ジクロロ ベンゾフェノン	195	54.7	53.5	178.6	714.4	180	1	8.7	200	2	98.0	注D 41	注D 80	70.9

注1) 測定温度: 370°C

【実施例14】

底弁を有する攪拌機付4.5ℓオートクレーブに水酸化ナトリウム1.08水和物335.3g (NaSH換算で4.271モル)を仕込み、次いで、NMP1500gを仕込み、さらに4.8.0%水酸化ナトリウム水溶液327.9g (NaOH換算で3.935モル)を仕込み、N₂雰囲気下で200℃まで2時間かけて約150rpmで攪拌しながら徐々に昇温し、水及び若干のNMPの混合物を留出させて最終的に留出分255.6gを得た。本留出分中の水分を定量したところ、238.9gを含む(理論留出水量249.7g)、脱水工程終了時の系内残存水量は0.14モル当りNaSH1モルであった。

次いで、この系にp-ジクロロベンゼン646.6g (4.398モル)及びNMP348.4gを加え、220℃で4.5時間重合させた後、水79.0g(全水量としてH₂O/NMP=8.7重量%)を添加し、255℃に昇温して3時間重合させた。重合反応終了時の内圧は13.1kg/cm²であった。

その後、反応混合物スラリーの攪拌を停止し、

反応混合物スラリーの1/3量を底弁を経由して20ℓの常圧のステンレス容器にフラッシュ移送し、50～80mmHg、100～120℃の条件下でNMPを蒸発除去した。この反応混合物を常法に従い多量の温水で希釈後、水洗洗浄し、乾燥して微褐色のポリフェニレンスルフィド379.7gを得た。

本ポリマーのMFRは9.0(g/10分)、MPR20/5は9.0%であった。

又、ガス発生量は49.6(μL/g)であった。

【実施例15】

底弁を有する攪拌機付4.5ℓオートクレーブに水酸化ナトリウム1.08水和物335.3g (NaSH換算で4.271モル)を仕込み、次いで、NMP1500gを仕込み、さらに4.8.0%水酸化ナトリウム水溶液327.9g (NaOH換算で3.935モル)を仕込み、N₂雰囲気下で200℃まで2時間かけて約150rpmで攪拌しながら徐々に昇温し、水及び若干のNMPの混合物を留出させて最終的に留出分257.3gを得た。本留出分中の水分を定量したところ、

242.7 g を含み (理論留出水量 249.7 g)、脱水工程終了時の系内残存水量は 0.09 モル対 NaSH 1 モルであった。

次いで、この系に p-ジクロロベンゼン 646.6 g (4.398 モル) 及び NMP 348.4 g を加え、220℃ で 4.5 時間重合させた後、水 79.0 g (全水量として $H_2O/NMP = 8.7 wt\%$) を添加し、255℃ に昇温して 3 時間重合させた。重合反応終了時の内圧は $13.2 kg/cm^2$ であった。

その後、反応混合物スラリーの攪拌速度を重合反応時の 1/10 のスピードに落とし、反応混合物スラリーの 1/3 量を底弁を経由して 20 L の常圧のステンレス容器にフラッシュ移植し、50 ~ 80 mmHg、100 ~ 120℃ の条件下で NMP を蒸発除去した。この反応混合物を常法に従い多量の温水で希釈後、水洗洗浄し、乾燥して微褐色のポリフェニレンスルフィド 388.1 g を得た。

本ポリマーの MFR は 13.1 (g/10分)、MFR20/5 は 10.2% であった。

ガス発生量は 5.38 ($\mu L/g$) であった。

反応混合物スラリーの 1000 g を底弁を経由して 20 L の常圧のステンレス容器にフラッシュ移植し、温度を約 80℃ に降温せしめた。この反応混合物スラリーに温水 400 g を添加し、フィルタープレスを用いて濾過した後、伊残を水洗、洗浄、乾燥して微褐色のポリフェニレンスルフィド 378.3 g を得た。

本ポリマーの MFR は 9.8 (g/10分)、MFR20/5 は 10.1% であった。

又、ガス発生量は 5.67 ($\mu L/g$) であった。

【発明の効果】

本発明の方法により製造される高分子量ポリマーは従来の製造法に比べて揮発性成分、ガス発生量が大幅に低減されており、また、熔融時の粘度安定性が著しく改良されている。これは、ポリマー中の低分子量成分が低減されているためであろうと考えられる。またこれに伴って熔融成形時の発泡、金型の腐食、製品の熱安定性及び機械的物性等が著しく改良される。

【実施例 16】

底弁を有する攪拌機付 4.5 L オートクレープに水酸化ナトリウム 1.08 水和物 335.3 g (NaSH 換算で 4.271 モル) を仕込み、次いで、NMP 1500 g を仕込み、さらに 4.80% 水酸化ナトリウム水溶液 327.9 g (NaOH 換算で 3.935 モル) を仕込み、N₂ 雰囲気下で 200℃ でまで 2 時間かけて約 150 rpm で攪拌しながら徐々に昇温し、水及び若干の NMP の混合物を留出させて最終的に留出分 260.5 g を得た。本留出分中の水分を定量したところ、241.2 g を含み (理論留出水量 249.7 g)、脱水工程終了時の系内残存水量は 0.11 モル対 NaSH 1 モルであった。

次いで、この系に p-ジクロロベンゼン 646.6 g (4.398 モル) 及び NMP 348.4 g を加え、220℃ で 4.5 時間重合させた後、水 79.0 g (全水量として $H_2O/NMP = 8.7 重量\%$) を添加し、255℃ に昇温して 3 時間重合させた。重合反応終了時の内圧は $13.4 kg/cm^2$ であった。

その後、反応混合物スラリーの攪拌を停止し、

4. 図面の簡単な説明

図 1 はガス発生量測定時のメルトインデクサーの模式図である。

